

FLAME RETARDANT COMPOSITION

Publication number: JP55157649

Publication date: 1980-12-08

Inventor: ARUBUREHITO HERUMAN GURANTSUOU

Applicant: AMERICAN CYANAMID CO

Classification:

- **international:** C08L51/00; C08K5/53; C08K5/5357; C08L7/00;
C08L21/00; C08L51/02; C08L51/04; C08L71/00;
C08L71/12; C08K5/00; C08L7/00; C08L21/00;
C08L51/00; C08L71/00; (IPC1-7): C08K5/53;
C08L51/04; C08L55/02; C08L71/04

- **European:** C08K5/5357; C08L51/04

Application number: JP19800053047 19800423

Priority number(s): US19790042490 19790525

Also published as:

US4228063 (A1)

NL8001896 (A)

DE3019617 (A1)

[Report a data error here](#)

Abstract not available for JP55157649

Abstract of corresponding document: **US4228063**

Flame retardant rubber-modified polyphenylene-ether resins compositions having improved thermal stability are prepared by using a 2,5,5-trisubstituted 1,3,2-dioxaphosphorinane-2-oxide of the formula:

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑯ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公開
 ⑰ 公開特許公報 (A) 昭55—157649

⑤ Int. Cl. ³ C 08 L 71/04 C 08 K 5/53 C 08 L 51/04 55/02	識別記号 CAE	庁内整理番号 6911—4 J 6911—4 J 7167—4 J 7167—4 J	④公開 昭和55年(1980)12月8日 発明の数 2 審査請求 未請求
---	-------------	--	--

(全 6 頁)

④耐焰性組成物

②特 願 昭55—53047
 ②出 願 昭55(1980)4月23日
 優先権主張 ③1979年5月25日③米国(US)
 ③42490
 ⑦發明者 アルプレヒト・ヘルマン・グラ
 ンツオウ

アメリカ合衆国ニュージャージ
 イ州サマセット・ブットンウッ
 ドドライブ34

⑦出願人 アメリカン・サイアナミド・カ
 ンパニー
 アメリカ合衆国ニュージャージ
 イ州ウエイン(番地なし)
 ⑦代理人 弁理士 小田島平吉

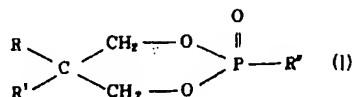
明細書

1. [発明の名称]

耐焰性組成物

2. [特許請求の範囲]

1. 式



但し式中 R 及び R' はメチル、又はエチルで
 あり、R'' は炭素数1～4のアルキル、フェ
 ニル、1～3個のメチル基を有するフェニル、
 ベンジル及び1～3個のメチル基を有するベ
 ンジルから成る群から挿ばれる。
 の 2,5,5-三置換-1,3,2-ジオキサフオスフオ
 リナン-2-オキサイドを耐焰剤として有効な量
 含有して成ることを特徴とする耐焰性をもつたポ
 リフエニレン-エーテル樹脂/ゴム変性高衝撃耐
 性ポリスチレン熱可塑性組成物。

2. 該熱可塑性組成物はポリフエニレン-エーテル
 樹脂20～70%及びゴム変性高衝撃耐性ポリス
 テレン30～80%の物質配合物である特許請求
 の範囲第1項記載の組成物。

3. R 及び R' が同一である特許請求の範囲第1
 項記載の組成物。

4. R 及び R' が相異なる特許請求の範囲第1項記
 載の組成物。

5. R' がメチルである特許請求の範囲第3又は
 4項記載の組成物。

6. R' がフェニルである特許請求の範囲第3又
 は4項記載の組成物。

7. R' がベンジルである特許請求の範囲第3又
 は4項記載の組成物。

8. R' が2,4,6-トリメチルベンジルである特
 許請求の範囲第3又は4項記載の組成物。

9. フオスフオキート化合物は組成物の少くとも
 約1重量%存在する特許請求の範囲第1項記載の

組成物。

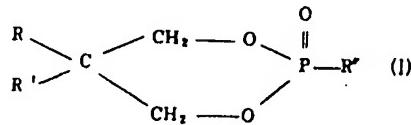
1.0 化合物 2,4,6-トリメチルベンジルネオペンチレンフオスフォネート。

3. [発明の詳細な説明]

本発明はネオベンチレンフオスフォネート化合物を含有する耐燃性の (flame-retardant) ポリフェニレン-エーテル樹脂組成物に関する。

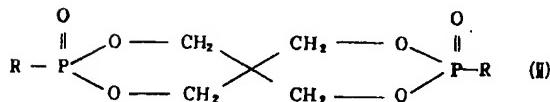
さらに詳細には本発明は

式(I)



但し式中 R 及び R' はメチル又はエチルであり、R' は炭素数 1~4 のアルキル、フェニル、1~3 個のメチル基を有するフェニル、ベンジル及び 1~3 個のメチル基を有するベンジルから成る群から選ばれる、

-3-



但し式中 R はメチル、フェニル、ベンジル、モノ-、ジ-、及びトリメチルベンジルから成る群から選ばれる、

の化合物をゴム変性ポリフェニレン-エーテル樹脂に対する耐燃剤として用いることが記載されている。これらの化合物はこれらの重合体に対し優れた遮燃性を与えるが、重合体を加工する高温、例えば約 320°Cにおいて変色の原因になることが見出されている。勿論このことは耐燃剤として工業的に使用する上で障害となる。

本発明によれば式(I)で表わされるネオベンチレン-フオスフォネート化合物は、驚くべきことにゴム変性ポリフェニレン-エーテル樹脂に対し効果的な耐燃剤となり、またこれらの重合体の正常

特開昭55-157649(2)

の 2,5,5-三置換-1,3,2-ジオキサフオスフォリナン-2-オキサイド化合物を耐燃剤として有効な量含有するゴム変性ポリフェニレン-エーテル樹脂組成物に関する。上記式において R 及び R' がメチルである或種の化合物は文献に報告されている。米国特許第 3,966,849 号においては、R' がハロゲンを含んだ線状、分枝又は脂環式の炭化水素基である化合物をポリスチレン又はステレン共重合体の耐燃剤として利用することが記載されている。米国の公開特許出願 B 512373 号には、R' がヒドロキシベンジル基である化合物を重合体を含む有機材料の熱及び光に対する安定剤として利用することが記載されている。

本発明の前出願、即ち 1978 年 4 月 28 日米国特許願第 900,827 号においては、式(II)

-4-

の加工温度で熱的安定性を与えることが見出された。即ち本発明によれば、先の出願のものに比べゴム変性ポリフェニレン樹脂の耐燃性を改善する方法が提供される。

上記化合物は適当なフオスフォン酸ジクロライドを適当な 2,2-ジ置換 1,3-プロパンジオールと反応させるか、又は適当なベンジル、又は置換ベンジルクロライドをネオベンチルフオスフォアイト又は 5,5-ジ置換 1,3,2-ジオキサフオスフォリナン-2-オキサイドと下記実施例に示すようにして反応させることにより公知方法で容易につくることができる。

本発明の 2,5,5-三置換-1,3,2-ジオキサフオスフォリナン-2-オキサイド化合物により耐燃性が与えられるポリフェニレンエーテル樹脂は米国特許第 4,024,093 号記載の方法によりつくることができる。特に、これらの化合物が有用

-5-

-6-

なポリフェニレンエーテル樹脂は10~90、好ましくは20~70重量部のポリフェニレンエーテルと、90~10、好ましくは80~30重量部のゴム変性高衝撃耐性のポリスチレンとを含有するゴム変性ポリフェニレンエーテル樹脂である。この樹脂は互に可溶な2種の重合体の配合物であり、均一な重合体組成物を生成する。

この配合ポリフェニレンエーテル樹脂中において耐炎性化合物は下記に述べる自己消火性組成物になるのに十分な量で使用される。一般にこの化合物は約1~20、好ましくは2~10重量%の量で有効に用いられる。

耐炎性化合物は重合体に公知方法、例えば2本ロールのプラスチックミル、又はバンバリー(Banbury)混合機による混練、重合体と乾式配合した後の押出等により加えることができる。

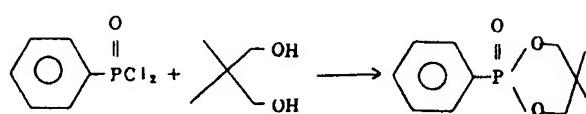
他の成分、例えば可塑剤、染料、顔料、熱及び

-7-

を含む溶液を徐々に加える。添加後、この混合物を2時間還流させ、冷却し、沪過してビリジン塩酸塩を除去する。沪液を真空蒸発させ固体残留物を得る。これを真空蒸溜し、沸点100°~105°/0.05mm、融点88~100°Cの生成物55gを得た。さらに精製するため、エーテル中でシリ化し、沪別し、酢酸エチルから再結晶し、融点118°~120°Cの白色結晶性固体を得た。

実施例2

フェニルネオベンチレンfosfonate



62.4g(0.6M)のネオベンチルグリコールと110.6g(1.4M)のビリジンを500mlのジオキサン中に含む溶液に、冷却して温度を30

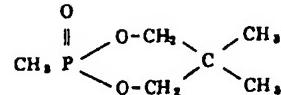
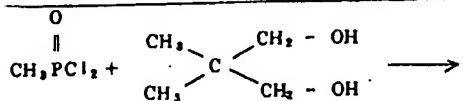
-9-

光に対する安定剤、酸化防止剤、帶電防止剤等を重合体に混入することも本発明の範囲内に含まれる。

本発明を下記実施例により例示する。特記しない限りすべての部及び百分率は重量による。

実施例1

メチルネオベンチレンfosfonate



500mlのジオキサンに104g(1M)のネオベンチルグリコールと200g(2.5M)のビリジンとを加える。100mlのジオキサンに133g(1M)のメチルfosfon酸ジクロライド

-8-

より低く保ちながら、徐々に117g(0.6M)のフェニルfosfon酸ジクロライドを加える。添加後、この混合物を1.5時間攪拌し沪過する。沪液を真空蒸発させ、油を得た。これは固化する。これを沸騰水中においてスラリ化し(油状になる)迅速に攪拌しながら冷却する。沪過すると60gの白色固体が生じ、これをメチルシクロヘキサンから再結晶すると、融点110°~112°Cの白色結晶36gを得た。

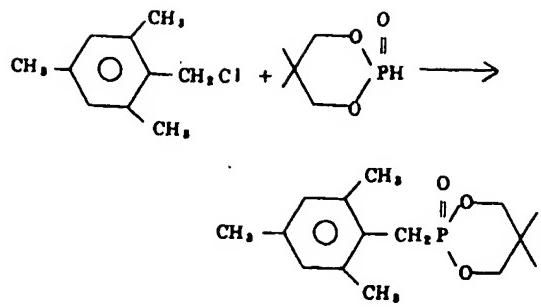
分析値 PO₃C₈H₁₅

	C	H	P
計算値	58.5	6.6	13.7
検出値	59.59	7.04	13.51

実施例3

2,4,6-トリメチルベンジル-ネオベンチレンfosfonate

-10-



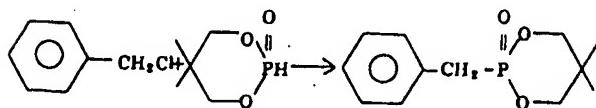
特開昭55-157649(4)
133°~135°Cの白色結晶性生成物?2を
得た。

分析値 PO₃ C₁₁H₂₂

	C	H	P
計算値	63.8	8.3	11.0
検出値	63.73	8.26	10.36

実施例 4

ベンジルネオペンチルエンファスホネート



ネオペンチルfosfaitのナトリウム塩
を、30.0 g (0.2 M) のネオペンチルfosfait
及び乾燥 DMP 17.5 g 中に 57% の水素化
ナトリウムを含む溶液 8.4 g (0.2 M) からつ
くつた。この溶液に 50 g の乾燥 DMP 中に 25.3 g 加入

-12-

g (0.2 M) のベンジルクロライドを含む溶液を
徐々に加えた。反応混合物を数時間 70°C に加熱
し、冷却し、沪過し、真空蒸発させて固化する油
を得た。これを水から再結晶し、融点 108°~
110°C の白色板状結晶を得た。

分析値 PO₃C₁₁H₂₂

	C	H	P
計算値	60.0	7.08	12.92
検出値	59.6	7.02	13.04

実施例 5

- (a) 2-エチル-2-メチル-1,3-プロパンジオール及び
- (b) 2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオールをネオペンチルグリコールの代りに用い、実施例 1 を繰返し、
- (a) Rがメチル、R'がエチル、及び
- (b) R及びR'の両方がエチル

の生成物を得た。

実施例 6

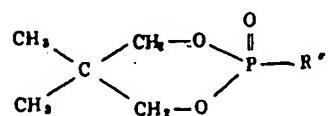
fosfato耐炎剤を含むポリフェニレン
-エーテル/ゴム変性耐高衝撃性ポリスチレン
50/50配合物全部で10gを乾式配合し、
290°~300°Cにおいて熔融係数装置 (ASTM
D-1238記載) を通して押出す。長さ
3~5インチ、直径0.25インチの円筒形の押出
物をアンダーライターズ、ラボラトリーズ
(Underwriters' Laboratories) 試験、UL
94、垂直試験法、310-315 (1973年
9月) 記載の耐炎性試験に付した。上記の重合体
試料を垂直位置にクランプし、10秒間3/4イン
チの背景焰 (メタン又は天然ガス) で燃焼させ、
焰を引離す。2.5秒以内に焰が消えると、再び
10秒間燃焼させ、焰を引離す。再び焰の消火時
間を記録する。消火時間がどちらの焰の接近に対

-13-

-14-

第1表

耐燃性及び熱的安定性の試験結果



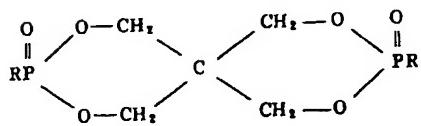
R'	耐燃性評価	320°C、5分間老化させた時の変色
$-\text{CH}_2-$ 	6% V-1 8% V-0	白色
	6% V-0 8% V-0	白色
$-\text{CH}_2-$ 	4% V-1 6% V-1 8% V-0	僅かに黄色
CH_3-	4% V-1 6% V-0 8% V-0	灰色

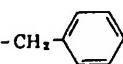
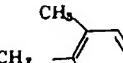
(a)密閉管中で熱老化試験をした。

-15-

-16-

第2表



R	320°C、5分間老化の際の変色
$-\text{CH}_3$	黒色
$-\text{CH}_2-$ 	暗褐色
	灰色
$-\text{CH}_2-$ 	黄色

実施例7

フェニルネオベンチレンフオスフオネート、ベンジルネオベンチレンフオスフオネート、及びメチルネオベンチレンフオスフオネートを、市販のゴム変性高衝撃耐性ポリスチレンに対し実施例6の方法を用い、濃度20%で耐燃剤として試験した。試料のすべては耐燃性試験に不合格であり、「自由燃焼」(FB)として評価された。

実施例8

メチルネオベンチレンフオスフオネートを市販の高衝撃耐性ポリスチレン〔コステン(Costen)825TV〕と乾式配合し、前述の如く250°Cで押し出した。実施例6と同様に耐燃性を決定した。結果を第3表に示す。

-18-

-17-

第 3 表

衝撃耐性ポリスチレン中におけるメチルネオ
ベンチルフオスフオネートの耐焰性

濃度%	燃焼時間(秒)			評価
	第1回の燃焼	第2回の燃焼		
10	45(もえ落ちた)	5(もえ落ちた)		FB
10*	40(〃)	25(〃)		FB
20	30(〃)	2(〃)		FB
20*	20(〃)	55(〃)		FB

* 2回試験を行なつた。

第3表のデータによれば、メチルネオベンチル
フオスフオネートは、較高20重量%の濃度では、
耐衝撃性ポリスチレンの燃焼性を遅延させないこ
とが示される。

実施例9

実施例6の方法を繰返したが、ポリフェニレン

-19-

特開昭55-157649(6)
-エーテル／ゴム変性耐衝撃性ポリスチレンの
50/50配合物の代りに、70/30配合物
を用いた。メチルネオベンチルフオスフオネート
を1及び2重量%の濃度で混合した。燃焼性の結果
を第4表に示す。

第 4 表

濃度%	燃焼時間、秒		評価
	1回目の燃焼	2回目の燃焼	
1	5	11	V-1
2	5	4	V-0

このデータによれば、メチルネオベンチルフ
オスフオネートはポリフェニレン-エーテル／ゴム
変性耐衝撃性ポリスチレン重合体に対し非常に低
濃度で優れた耐焰性を示す。

特許出願人 アメリカン・サイアナミド・

カンパニー

代理人 弁理士 小田島 平吉